УДК 553.495.3 (571.15)

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТА КАЛГУТИНСКОГО ГРЕЙЗЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Поцелуев, В.И. Котегов

Томский политехнический университет
E-mail: lev@tpu.ru

В рудных жилах Калгутинского редкометалльного грейзенового месторождения выявлен графит, встречающийся в ассоциации с кварцем и сульфидами. Минерал характеризуется разупорядоченной, поликристаллической структурой, переходной к полнокристаллическому состоянию. Размер микрокристаллов графита составляет 4…6 нм. Графит характеризуется "легким" изотопным составом углерода. Значение $\delta^{13}C$ изменяется в диапазоне от –26,3±0,4 ‰ до –26,6±0,3 ‰. В зернах графита установлены высокие концентрации Au, Ag, Hg, Te, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn, Fe, S. Выявлено закономерное увеличение концентрации углерода с глубиной, а также пространственная связь в распределении элемента и W, Mo, Cu, Au, Pt, Pd и других металлов. Графит формировался в составе главных минеральных ассоциаций основного этапа рудообразования, что согласуется с данными по исследованию газово-жидких включений. Делается вывод о значительной роли углерода в процессе рудообразования, восстановленном характере рудообразующих флюидов и их глубинном источнике.

Введение

В последние годы появилось большое число работ, посвященных оценке роли углерода в процессах развития глубинных флюидно-магматических систем. В месте с тем весьма дискуссионным является вопрос об участии углеродистых соединений в эндогенных процессах. В связи с высокой летучестью органических соединений в этих условиях крайне редкими являются минеральные формы их присутствия. Эта проблема приобрела новое значение в связи с обсуждением роли сверхглубинных ядерно-мантийных плюмов, их влиянием на процессы формирования и эволюции земной коры в целом и рудогенеза в частности [1, 2 и др.]. Поэтому весьма интересным является факт выявления графита и особенности его минералогии и геохимии в рудных жилах Калгутинского редкометалльного грейзенового месторождения.

Калгутинское месторождение является типичным представителем месторождений молибден-редкометалльно-вольфрамовой рудной формации, широко распространенных в пределах Горного Алтая. Месторождение приурочено к одноименному массиву лейкократовых редкометалльных позднегерцинских гранитов, который в свою очередь прорывает девонские вулканогенные

образования кислого состава (рис. 1).

Оруденение представлено серией крутопадающих вольфрамит-молибденит-кварцевых жил с бериллом, халькопиритом, висмутином и другими сульфидами, сульфосолями и теллуридами. Вертикальный размах оруденения превышает 500 м. Наряду с рудоносными кварцевыми жилами и грейзенами встречаются дайки аплитов, микрогранитов и калгутитов (онгонитов). Отмечается сложный характер взаимоотношения даек калгутитов с рудными жилами и грейзеновыми телами, указывающий на близкое время формирования тех и других. Редкометальная и изотопная ($^{87}Sr/^{86}Sr$) характеристика калгутинских гранитов, калгутитов [3] и другие данные подчеркивают значительную роль мантийных процессов в формировании флюидно-магматической системы месторождения.

Основные результаты исследований и их обсуждение

В процессе комплексной оценки месторождения [4], детальными минералогическими исследованиями в рудных жилах месторождения выявлен графит. Зерна графита размером менее 0,5 мм встречаются в сростках с кварцем и сульфидами (рис. 2). В самих зернах отмечаются включения и микропрожилки халькопирита, пирита, висмутина, Bi-теннантита.

Данные минералогических наблюдений и детальных геохимических исследований позволяют утверждать, что графит входит в состав минеральных ассоциаций третьей главной продуктивной сульфосольно-сульфидно-кварцевой стадии (формирование редкометально-гюбнерит-кварцевых и сульфосольно-сульфидно-кварцевых жил) второго основного этапа рудообразования.

Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) двух зерен графита в области интенсивных колебаний С-С связей представлен линиями сложного контура, значительно отличающимися от спектра кристалла типичного пиролитического графита (рис. 3). Спектры КРС выявленного графита не воспроизводят узкий хорошо выраженный пик 1580 см$^{-1}$ монокристаллического графита, а только повторяют его спектральные характеристики в виде широких пиков с центрами на 1350 (D-полоса) и 1590 (G-полоса) см$^{-1}$.

Такие спектры характерны для разупорядоченного, поликристаллического состояния вещества, то есть переходного к полнокристаллическому состоянию графита. Спектр первого зерна отвечает более аморфному, а второго – более кристаллическому состоянию. Размер микрокристаллов графита, оцененный по соотношению интегральной интенсивности спектров на участках 1350 и 1580 см$^{-1}$ и размеру кристаллов, определяемых рентгеновской дифракцией [5], составляет 4…6 нм.

Выявленные в исследованных образцах КР-спектральные полосы D и G имеют различную интенсивность и полуширину. Смещение к 1590 см$^{-1}$ и значительное уширение основной полосы G изученного графита может быть вызвано наличием разупорядоченных структур, возникших в результате внедрения различных ионов между графитовыми слоями [6].

Методом кулонометрического титрования в бороздовых пробах, отобранных по основной рудной жиле (№ 87), было определено содержание углерода (не окисленные формы) и особенности его пространственного распределения. Среднее содержание элемента в пробах

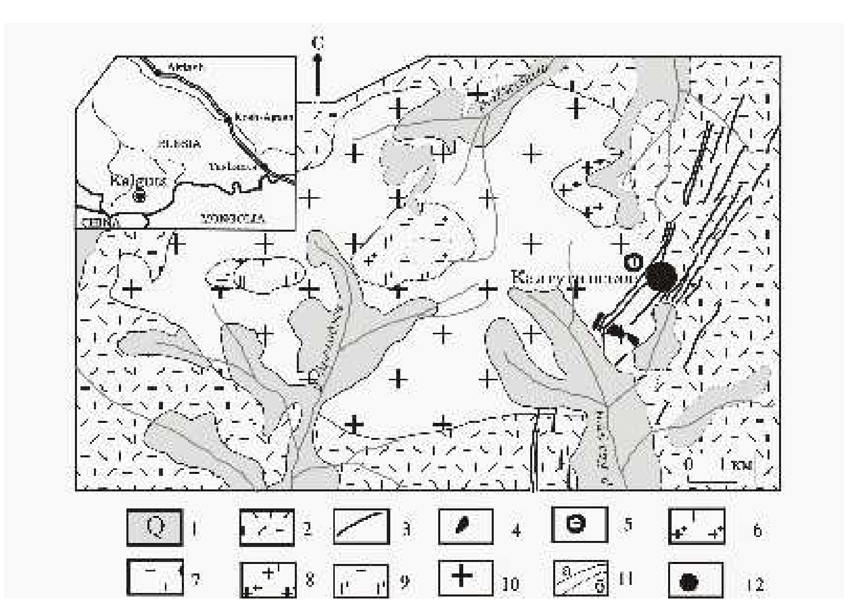


Рис. 1. Схематическая геологическая карта района Калгутинского месторождения (по данным Б.Г. Семенцова, И.Ю. Анниковой с дополнениями).
1) четвертичные отложения; 2) девонские вулканогенно-осадочные отложения; 3–5) восточно-калгутинский комплекс J_1vk: 3) дайки эльванов и онгонитов; 4) штоки гранит порфиров; 5) грейзены "Молибденового штока"; 6–10) калгутинский гранит-лейкогранитный комплекс T_3-J_1kl – фазы дополнительных интрузий: 6) резкопорфировидные двуслюдяные лейкограниты; 7) порфировидные и/или неравномернозернистые двуслюдяные лейкограниты; 8) крупнозернистые мусковитовые лейкограниты, главная интрузивная фаза: 9) порфировидные двуслюдяные граниты; 10) порфировидные биотитовые граниты; 11) границы геологические: а) интрузивные, в) фациальные; 12) Калгутинское месторождение

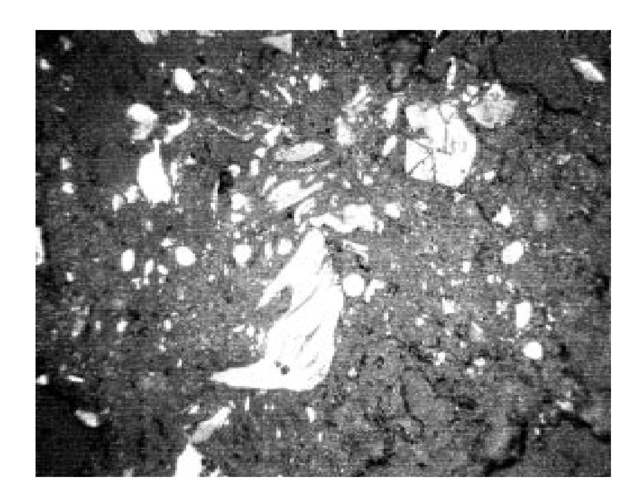


Рис. 2. Зерна графита в сростках с кварцем (светлое – графит, серое – кварц и поры). Микроскоп "Jenavert", отраженный свет, николи параллельны, ув. 250

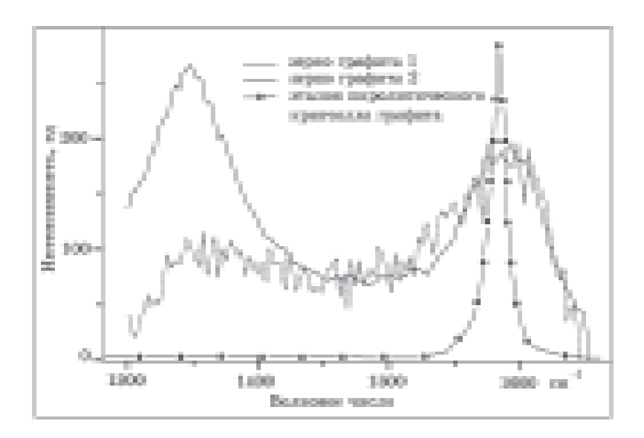


Рис. 3. Спектры КРС графитов Калгутинского месторождения. Спектрометр Romanor U1000, возбуждение линией 514,5 нм (мощность 150 мВт) излучением Ar-лазера (аналитик А.П. Шабанин, ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск)

составляет 0,035±0,01 %, что существенно выше кларка углерода (0,02 %), при этом отмечаются значительные вариации концентраций от 0,02 до 0,12 %.

С глубиной в жиле (изучено 3 штольневых горизонта через 60 м) содержание углерода стабильно растет от 0,025 % на верхнем горизонте до 0,049 на нижнем горизонте. Таким образом, в ряду зональности жилы № 87 элемент находится в одной группе с некоторыми основными рудообразующими элементами (Be, Mo, W), благородными металлами (Pt, Pd) и Cr, Sb, Pb [7].

В зернах графита установлены высокие концентрации многих металлов – Au, Ag, Hg, Te, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn, Fe, S (таблица). Необходимо подчеркнуть, что Cu, Bi и S являются основными компонентами руд, где они характеризуются подобными концентрациями, а содержания остальных элементов (кроме Fe) в графите на 1–2 порядка и более (особенно Au, Ag) превосходят их концентрации в рудах.

Также отмечаются значительные отличия геохимического спектра зерен минералов, образующих включения в графите ("графитовая" ассоциация), от зерен тех же минералов, но более ранней ассоциации. В зернах минералов "графитовой" ассоциации значительно выше содержание Ag и более низкое содержание Sb.

Высокие содержания металлов в зернах графита могут быть обусловлены микровключениями собственных минералов, размер микрокристаллов которых по аналогии с графитом может составлять n·1 нм. В первую очередь это относится к Cu, Bi и S. Вместе с тем, как показывают результаты КРС-спектроскопии, между графитовыми слоями могут присутствовать разупорядоченные структуры, возникшие за счет внедрения различных ионов. В данном случае можно предположить, что в их составе могут присутствовать соединения Au, Ag, Hg, Te.

Анализ изотопных характеристик, выполненный на масс-спектрометре "DELTA" в ОИГГМ СО РАН (аналитик В.А. Пономарчук), показал "легкий" состав углерода. Значение $\delta^{13}C$ изменяется в узком диапазоне от –26,3±0,4 ‰ до –26,6±0,3 ‰. Известно, что близким составом характеризуются различные образования – хондриты, лунные породы, окрашенные алмазы Якутии, карбонадо из черных сланцев, изверженные породы. По мнению Г. Фора [7] такие изотопные соотношения в первую

Таблица. Среднее содержание элементов в минералах по данным анализа на микрозонде "Camebax" (аналитик О.С. Хмельникова, ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск), %

Минерал		Элемент										
		Bi	Cu	Pb	Fe	Zn	Ag	Sb	Te	S	Au	Hg
Графит		1,95	1,05	0,29	0,35	0,19	0,08	0,14	0,20	2,07	0,01	0,01
Включения в графите	Bi-теннантит	63,8	13,2	0,26	0,48	0,16	0,74	0,03	<0,01	19,0	<0,01	<0,01
	Висмутин	79,6	0,50	0,12	<0,01	<0,01	0,88	<0,01	0,05	17,5	<0,01	<0,01
	Халькопирит	0,04	34,2	<0,01	30,3	0,10	0,05	н.о.	0,01	34,8	<0,01	<0,01
Минералы более ранней ассоциации	Bi-теннантит	39,0	24,3	<0,01	0,77	3,65	0,09	10,3	0,01	21,5	<0,01	<0,01
	Висмутин	77,5	0,67	3,05	<0,01	0,01	0,08	0,04	0,01	18,2	<0,01	<0,01
	Халькопирит	0,07	33,7	<0,01	31,3	0,1	<0,01	0,06	0,1	35,1	<0,01	<0,01
Содержание элементов в жиле*		0,11	0,58	0,01	4,9	0,04	0,001	0,003	н.о.	2,53	15·10'	н.о.

Примечание:* – содержание элементов в жиле определено по данным анализа бороздовых проб; н.о. – содержание элемента не определялось.

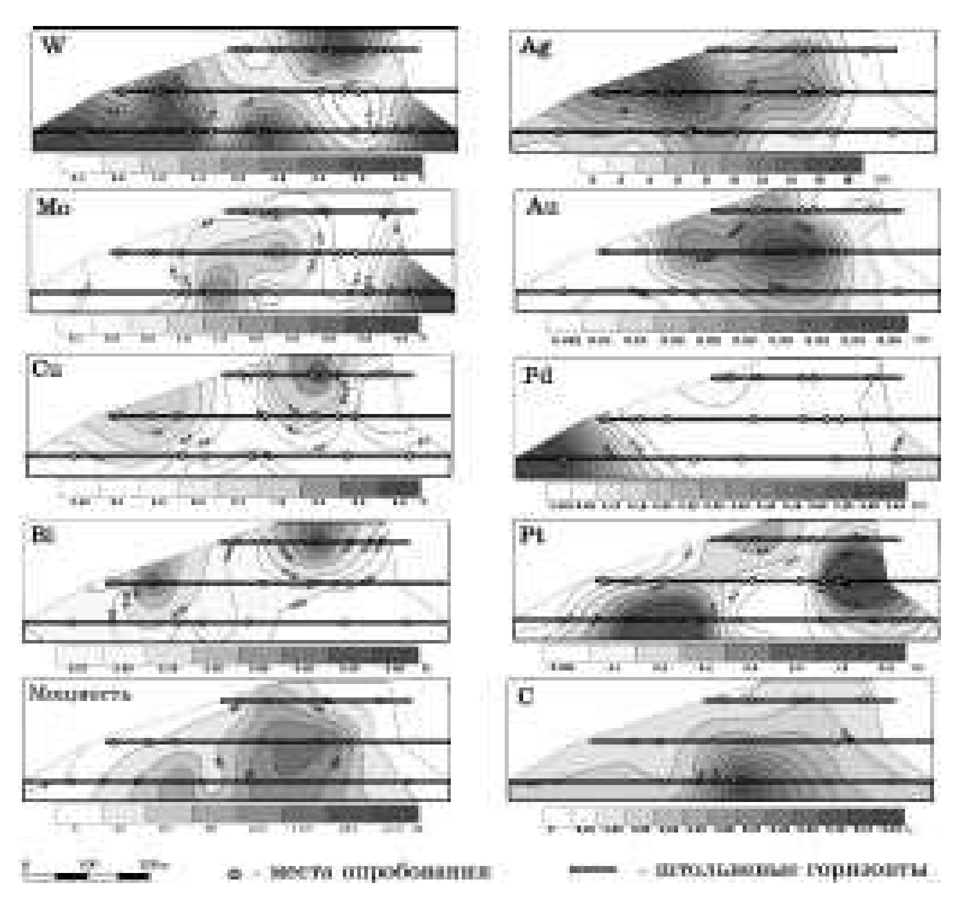


Рис. 4. Распределение углерода, благородных, основных рудных элементов и изменение мощности жилы № 87 (проекция на вертикальную плоскость)

очередь характерны для восстановленной формы углерода, чем в данном случае и является графит. Вместе с тем "легкие" изотопные характеристики углерода могут быть результатом высокой степени дифференциации вещества в процессе перемещения глубинного флюида в область рудообразования.

Распределение углерода в пределах жилы № 87 имеет закономерный, концентрически зональный характер (рис. 4). На вертикальной проекции наблюдается увеличение концентрации элемента от верхней и периферической части жилы в низ и к центру.

При этом просматривается отчетливая закономерность в распределении углерода и благородных металлов. Участки, с наиболее высоким содержанием Pt и Pd, располагаются вблизи изолинии с концентрацией элемента равной 0,03 %, а зона с высоким содержанием Au (>20 мг/т) в виде "шапки" располагается над изолинией – 0,08 %. В распределении Ag есть видимые отличия, которые связаны с тем, что значительная часть элемента входит в состав сульфидов и сульфосолей Bi и Cu [3]. Отмечается также закономерность в распределении углерода, изменении мощности жилы и в распределении участков с богатыми концентрациями W, Mo и Cu.

Присутствие графита в рудных жилах согласуется с данными В.Б. Дергачева, Е.И. Никитиной и Е.В. Кужельной [9, 10] по изучению состава газово-жидких включений в кварце Калгутинского и других вольфрамовых месторождений Горного Алтая. Этими исследованиями показано, что кварц из жил и грейзенов Калгутинского месторождения характеризуется более низким содержанием углекислоты (0,002…0,008 %) и воды (0,006…0,200 %), и высокой водородной специализацией (отношение водородной и углеродной составляющих) по сравнению с кварцами других месторождений. Результаты исследований, приведенные в работе [9], позволяют представить общую картину изменения концентраций газов в процессе формирования минеральных ассоциаций различных стадий второго основного этапа рудообразования на месторождении (рис. 5).

Анализ изменения содержания воды и отношения CO_2/H_2O в сочетании с высокой водородной специализацией позволяют представить следующую модель процесса. В начале основного этапа рудообразования концентрация воды в системе была минимальна при максимальной относительной концентрации CO_2. Принимая во внимание относительную химическую активность элементов, можно заключить, что такое соотношение компонентов в системе возможно при низкой относительной концентрации водорода и высокой концентрации кислорода, достаточной для полного окисления водорода и формирования значительных концентраций CO_2 (можно допустить, что часть углерода в системе осталась в восстановленной форме).

Далее в последовательном развитии процесса от первой к третьей главной продуктивной стадии происходит устойчивое закономерное увеличение концентрации H_2O и уменьшении относительной концентрации CO_2.

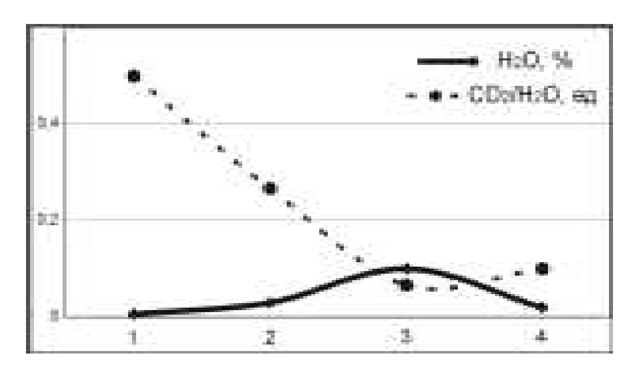


Рис. 5. Изменение содержания воды и отношения CO_2/H_2O в составе газово-жидких включений в кварце Калгутинского месторождения. Составлено по данным [9]. По горизонтальной оси последовательно отражены подэтапы и стадии второго основного этапа рудообразования: 1–2 – первый подэтап: 1) стадия формирования автономного грейзенового молибденит-кварцевого оруденения, типа "Мо-шток"; 2) стадия формирования околожильных грейзенов; 3–4 – второй подэтап: 3) главная продуктивная стадия, формирование редкометально-гюбнерит-кварцевых и сульфосольно-сульфидно-кварцевых жил; 4) заключительная стадия формирования кварц-карбонатных прожилков

Подобные изменения, очевидно, происходили при условии повышения роли водорода в системе, с которым реагировала основная часть кислорода. Оставшегося кислорода было недостаточно для полного окисления углерода. В этих условиях в пределах 3 стадии и происходило формирование графита, на что указывают и данные минералогических исследований.

К четвертой заключительной стадии концентрация водорода в системе снижается, кислорода оказывается достаточно для полного окисления углерода, относительная концентрация углекислоты в системе возрастает, и это отражается не только на составе газово-жидких включений, но и приводит к формированию карбонатов (кальцит, сидерит).

Анализ изменения соотношения углерода и водорода в системе позволяет сделать вывод о том, что в металлоносном флюиде было несколько форм нахождения этих элементов, соотношение между которыми менялось как во времени, так и в пространстве.

Анализ всех данных показывает, что источником углерода являлись глубинные металлоносные флюиды. На глубинный характер системы, помимо обозначенных в начале доклада данных, указывают и другие геохимические характеристики руд и рудовмещающих пород (в частности высокие концентрации Cr, Pt и Pd). Нельзя исключить и возможность обогащения элементом флюидно-магматической системы при ассимиляции, в том числе и осадочных пород. Но в данном случае авторами не получены факты, позволяющие предположить биогенный источник углерода.

Напротив, совокупность всех данных позволяет говорить о значительном влиянии на флюидно-магматическую систему месторождения глубинного источника вещества и энергии, который мог быть связан с мантийным плюмом.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

1. Графит имеет разупорядоченную структуру поликристаллического состояния вещества, переходного к полнокристаллическому состоянию графита. Размер микрокристаллов составляет 4…6 нм. Графит имеет "легкий" изотопный состав углерода. Значение $\delta^{13}C$ изменяется в диапазоне от –26,3±0,4 ‰ до –26,6±0,3 ‰.
2. Среднее содержание углерода в основной рудной жиле № 87 месторождения составляет 0,035±0,01 %. Пространственное распределение элемента имеет закономерный характер, его содержание стабильно увеличивается от верхней и периферической частей жилы в низ и к центру.
3. Графит образует единую ассоциацию с кварцем и сульфидами (халькопирит, пирит, висмутин, Bi-теннантит), входящими в состав минеральных ассоциаций третьей главной продуктивной сульфосольно-сульфидно-кварцевой стадии основного этапа рудообразования.
4. В составе зерен графита отмечаются высокие содержания Au, Ag, Hg, Te, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn, Fe, S. Наблюдается пространственная закономерность в распределении $C_{орг.}$, основных рудных (W, Mo, Cu), благородных металлов (Pt, Pd, Au) и в изменении мощности жилы.
5. Полученные данные свидетельствуют об активном участии углерода в процессе рудообразования. Источником углерода, очевидно, являлись глубинные металлоносные флюиды, имеющие восстановленный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 291–307.
2. Добрецов Н.Л. Пермо-триасовые магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма // Доклады РАН. – 1997. – Т. 354. – № 2. – С. 220–223.
3. Владимиров А.Г., Выставной С.А., Титов А.В. и др. Петрология раннемезозойских редкометальных гранитоидов юга Горного Алтая // Геология и геофизика. – 1998. – № 7. – С. 901–916.
4. Поцелуев А.А., Котегов В.И. Благородные металлы в Калгутинском редкометальном месторождении (Горный Алтай) // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов: Матер. Всеросс. симп. – М.: ООО "СВЯЗЬ-ПРИНТ", 2002. – С. 206–210.
5. Dresselhaus M.S., Pimenta M.A., Eklund P.S. // Raman scattering in materials science. W.H. Weber, R. Merlin, eds. Springer Series in Materials Science 42. – New York: Springer-Verlag, 2000. – P. 314.
6. McCulloch D.G., Gerstner E.G., McKenzie D.R. et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 850–857.

7. Поцелуев А.А., Котегов В.И. Зональность и закономерности в соотношении содержаний химических элементов в жилах и околожильных грейзенах (Калгутинское месторождение) // Известия вузов: Геология и разведка. – 2002. – № 4. – С. 59–66.
8. Фор Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
9. Дергачев В.Б., Никитина Е.И. Содержание воды и углекислоты и кинетика их выделения из кварцев вольфрамовых месторождений юго-востока Горного Алтая // Минералогия и петрография пород и руд главнейших рудных районов Сибири. – Новосибирск, 1983. – С. 18–27.
10. Кужельная Е.В., Дергачев В.Б. Вертикальная зональность разноглубинных вольфрамовых месторождений Горного Алтая // Геология и геофизика. – 1990. – № 5. – С. 59–67.

УДК 550.831.05(571.1)